

Membrane system for controllable separation of substances by changeable permeation

Publication number: DE3831970

Publication date: 1990-03-22

Inventor: HEITBAUM JOACHIM PROF DR (DE); TEGTMEYER DIETRICH (DE)

Applicant: HEITBAUM JOACHIM PROF DR (DE); TEGTMEYER DIETRICH (DE)

Classification:

- **international:** *B01D69/02; G01N27/40; B01D69/00; G01N27/40;*
(IPC1-7): B01D57/02; B01D61/42; B01D69/02;
B01D71/00

- **European:** B01D69/02; G01N27/40

Application number: DE19883831970 19880921

Priority number(s): DE19883831970 19880921

Report a data error here

Abstract of DE3831970

There has hitherto not been a membrane whose permeation properties can be reversibly changed in situ. The membrane system is to make possible, by a brief flow of electric current, the permeation of different substances to be selectively or integratively varied. The solution comprises a multilayer membrane system: a support membrane, on which a porous electrically conductive layer is applied. This is coated with an electrically active polymer film which can be oxidised and reduced (see Fig. 1). The reversible changes of the redox states of the polymer produce different permeation rates through the film. The use of such a membrane system would be conceivable for increasing the selectivity of sensors which permeably separate off a gas phase (environment) from a liquid phase (electrochemical detection) by means of a membrane. A further potential use would be for example in conventional dialysis equipment or similar arrangements in which the variable permeation through membranes is exploited for separation of substances.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3831970 A1

⑯ Aktenzeichen: P 38 31 970.5
⑯ Anmeldetag: 21. 9. 88
⑯ Offenlegungstag: 22. 3. 90

⑯ Int. Cl. 5:
B01D 61/42

B 01 D 69/02
B 01 D 71/00
B 01 D 57/02

EINGANG
PAe Olbricht & Buchhold

21. Juni 2005

Frist:

⑯ Anmelder:

Heitbaum, Joachim, Prof. Dr., 5810 Witten, DE;
Tegtmeyer, Dietrich, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

gleich Anmelder

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 36 15 831 A1
DE 35 18 871 A1
CH 70 625

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Membransystem zur kontrollierbaren Stofftrennung durch veränderbare Permeation

Es gibt bisher keine Membran, deren Permeationseigenschaft in situ reversibel geändert werden kann. Das Membransystem soll es ermöglichen, durch einen kurzzeitigen elektrischen Stromfluß die Permeation von verschiedenen Substanzen selektiv oder integrativ zu variieren.

Die Lösung besteht aus einem mehrschichtigen Membransystem: einer Trägermembran, auf welcher eine poröse, elektrisch leitfähige Schicht aufgebracht ist. Diese wird mit einem elektrisch aktiven Polymerfilm überzogen, der oxidiert und reduziert werden kann (siehe Abb. 1). Die reversiblen Änderungen der Redoxzustände des Polymers bewirken unterschiedliche Permeationsraten durch den Film.

Denkbar wäre der Einsatz eines solchen Membransystems zur Steigerung der Selektivität von Sensoren, die mittels einer Membran eine Gasphase (Umwelt) von einer flüssigen Phase (elektrochemischer Nachweis) permeabel abtrennt. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit wäre z. B. in herkömmlichen Dialyseapparaturen oder ähnlichen Anordnungen zu sehen, in denen die unterschiedliche Permeation durch Membranen zur Stofftrennung ausgenutzt wird.

DE 3831970 A1

DE 3831970 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Membransystem nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Durch die Erfindung soll es ermöglicht werden, die Permeationseigenschaften und somit die Selektivität eines Membransystems reversibel zu verändern, ohne daß diese aus der entsprechenden Anordnung (Dialyseapparatur, Pervaporationsanlage, Sensor, etc.) entfernt werden muß oder die vorliegenden Bedingungen des umgebenden Mediums geändert werden müssen. Hervorgerufen werden diese Permeationsänderungen durch einen kurzzeitigen elektrischen Stromfluß, der den elektrisch leitenden Polymerfilm oxidiert bzw. reduziert. Hierdurch erfährt der Polymerfilm zum einen Strukturänderungen, zum anderen diffundieren zur Kompensation von Ladungen Cationen in den Film rein bzw. wieder raus. Beides ist Ursache für die beschriebenen Permeationsänderungen. Je nach Redoxzustand kann so das Membransystem entweder als "Durchlaß" oder aber als "Sperre" für einige oder alle Permeaten geschaltet werden und somit die Selektivität der Membran insitu geändert werden.

Die Verwendung eines Polymerfilms auf einer Trägermembran ist schon seit langem Stand der Technik. Dies wurde z.B. in Druckfiltrationsanlagen ausgenutzt, um die nötige mechanische Belastbarkeit der Membran zu erreichen. Struktur, Dicke und Quellungszustand des Polymers bestimmen die selektiven Eigenschaften der Membran. Neben denen aus einem Polymer bestehenden Membranen (integrale Membran) läßt sich die Selektivität durch den Aufbau von Mehrschichtmembranen (Composite-Membranen) noch erheblich steigern (Ullmann Lexikon der technischen Chemie, 16, 515 (1980)).

Auch wenn es für die unterschiedlichsten Anwendungen schon Membranen gibt, die in den jeweiligen Prozessen den Anforderungen bezüglich ihrer Selektivität gerecht werden, besteht bisher noch nicht die Möglichkeit, die Permeationseigenschaften einer solchen Membran reversibel zu verändern, ohne daß die experimentellen Bedingungen geändert werden müssen. So hat jeder Membrantyp seine charakteristischen Eigenschaften, die, einmal bestimmt, nur in einer entsprechenden Anordnung ausgenutzt werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Permeation verschiedener Substanzen insitu, selektiv oder integrativ beeinflussen zu können. Die Membran sollte sich somit quasi auf Wunsch, wahlweise für einige oder alle Substanzen, als "Sperre" oder als "Durchlaß" schalten lassen, wobei dieser Vorgang beliebig oft zu wiederholen ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die zu verwendende Membran eine Anordnung ist, die aus mindestens zwei Schichten besteht: einer Trägermembran, einer darauf aufgebrachten elektrisch leitenden Schicht, z.B. einer Metallschicht, und einem diese überziehenden elektrisch leitenden Polymerfilm (siehe Abb.1). In besonderen Fällen, in denen eine elektrisch leitfähige Trägermembran verwendet wird, kann die Metallschicht weggelassen werden, da dann die Trägermembran direkt mit dem elektrisch leitenden Polymer überzogen werden kann.

Die auf der Trägermembran aufgebrachte, elektrisch leitfähige Schicht bzw. die selbst leitfähige Trägermembran ist mit einem Draht kontaktiert und wird als Arbeitselektrode in einer einfachen 2-Elektrodenanordnung (Arbeits- und Gegenelektrode) eingesetzt. Die Art

der Trägermembran ermöglicht zwei grundsätzlich unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten des Membransystems. Trennt man mit diesem Membransystem analog zum Dialyseverfahren zwei Elektrolyträume voneinander ab, muß man eine die Flüssigkeit benetzen Trägermembran verwenden (Typ 1). Dient das Membransystem dazu, eine flüssige Phase von einer gasförmigen Phase zu trennen, wie es bei dem Einsatz in Pervaporationsprozessen der Fall ist, muß man eine Trägermembran verwenden, welche die Flüssigkeit nicht benetzt (Typ 2). Für die Herstellung des elektrischen Kontakts zwischen Arbeits- und Gegenelektrode läßt sich entweder die flüssige Phase selbst als Elektrolyt verwenden, oder aber man stellt diesen in Form eines Festelektrolyten her, der samt Gegenelektrode auf der Trägermembran aufgebracht werden kann. Zwingt man nun den als Arbeitselektrode geschalteten leitfähigen Schicht unterschiedliche Potentiale auf, lassen sich zum einen die Redoxzustände des elektropolymerisierten Films ändern, zum anderen können aber auch reaktive Substanzen, die die Membran passieren, an ihr elektrochemisch umgesetzt werden. Die durch die verschiedenen Redoxzustände hervorgerufenen Strukturänderungen bewirken unterschiedliche Permeationsraten durch die Polymerschicht, wodurch sich die für das Membransystem geforderten variablen Selektivitäten ergeben. Durch geeignete Kombination der experimentellen Bedingungen, wie Elektrodenmaterial, pH-Wert des Elektrolyten und Art des Polymers lassen sich so Membranen von hoher Selektivität herstellen. Verschiedene Einsatzmöglichkeiten wären für einen solchen Membrantyp denkbar. So könnte man die Selektivität von Sensoren steigern, in denen eine Membran eine Gasphase (Umwelt) von einer flüssigen Phase, die zum elektrochemischen Nachweis der zu detektierenden Substanzen dient, permeabel abtrennt. Dadurch ließe sich die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Substanzen herabsetzen.

Das Ausführungsbeispiel (siehe Abb. 2) ist ein Pervaporationsprozeß gemäß Typ 2, in dem eine poröse PTFE-Membran eine wäßrige Phase von einer Gasphase mit verminderterem Druck (10^{-6} mbar) trennt. Die flüssige Phase bildet eine elektrochemische Zelle, die Gasphase wird von einem kontinuierlich gepumpten Rezipienten umschlossen, in dem ein Massenspektrometer installiert ist. Flüchtige und gasförmige Spezies, gelöst in der wäßrigen Phase, verdampfen ins Massenspektrometer, und können dort quantitativ mit einer Zeitkonstanten kleiner einer Sekunde nachgewiesen werden 1/. Auf die PTFE-Membran wurde eine 0,05 µm dicke Goldschicht aufgedampft, die mit einem Draht kontaktiert ist und als Arbeitselektrode in einer in der Elektrochemie üblichen 3-Elektrodenanordnung, bestehend aus Arbeits-, Bezug- und Gegenelektrode, geschaltet ist. Die Goldschicht wurde in einem ersten Arbeitsschritt durch Elektropolymerisation in einer Lösungsmischung von 0,5 m Anilin und 0,5 M Schwefelsäure mit einer 0,2 µm dicken, elektroaktiven Polyanilinschicht überzogen. Bei den anschließenden Permeationsexperimenten bestand die wäßrige Phase aus einer 0,5 molaren Schwefelsäure als Elektrolyt, in der Aceton und Methanol gelöst waren (je 10^{-1} mol/l). Da sowohl Aceton als auch Methanol flüchtig sind und ins Massenspektrometer verdampfen, können sie nach ihrer Permeation durch den Polymerfilm im Massenspektrometer nachgewiesen werden. Die jeweilige Massenintensität ist ein Maß für die Permeationsrate. Varriert man das Potential der Katalysatorschicht, läßt sich der Re-

doxzustand des Polymers verändern und man erhält die für Polyanilin charakteristischen Strom/Spannungskurven (Abb. 3 oben). Mißt man gleichzeitig die Massensignale für das verdampfende Anilin und Methanol, kann man eine für beide Spezies potentialabhängige Intensitätsänderung feststellen (Abb. 3 mitte). Da in dem Potentialbereich, in dem Polyanilin reversibel oxidiert und reduziert werden kann, weder Methanol noch Aceton elektrochemisch an Gold umgesetzt wird, ist der Effekt der Massenänderung nur auf eine Permeationsänderung durch den Polymerfilm zurückzuführen. Im oxidierten Zustand des Polyanilins (> 600 mVNHE) ist die Permeation sowohl von Aceton als auch von Methanol gehemmt. Reduziert man das Polymer, steigt bis 400 mVNHE die Permeation für beide Substanzen bis zu 40% an. Bei weiterer Reduktion (bis 20 mVNHE) bleiben die guten Permeationseigenschaften des Polymers für Aceton erhalten, für Methanol jedoch nehmen sie wieder erheblich ab. Ein qualitativ analoger Kurvenverlauf ergibt sich auch für den stationären Fall (Abb. 3 unten).

Patentansprüche

1. Ein Membransystem zur kontrollierbaren Stoff-trennung durch insitu mittels elektrischen Strom-fluß veränderbarer Permeation zwischen zwei flüssigen oder einer flüssigen und einer gasförmigen Phase, dadurch gekennzeichnet, daß es aus mindestens zwei Schichten besteht, einer Trägermembran und einer darauf aufgebrachten, elektrisch leitfähigen Polymermembran, die elektrisch kontaktiert ist und als Elektrode in einem Elektrolytysystem über diesen Kontakt elektrochemisch oxidiert und reduziert werden kann. 25
2. Membransystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, zur Kontaktierung des Polymers eine elektrisch leitfähige Trägermembran verwendet oder zusätzlich eine poröse elektrisch leitfähige Schicht aufgebracht wird. 30
3. Membransystem nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschicht aus einem polykonjugierten Aromatenystem oder einem polykonjugierten Heteroaromatenystem oder einem anderen elektrisch leitfähigen Polymer besteht. 35
4. Membransystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der als Elektrode in einer elektrochemischen Anordnung geschaltete Polymerfilm samt Elektrolyt und Gegenelektrode auf der Trägermembran aufgebracht ist, oder wo die flüssige Phase selbst der Elektrolyt ist, in der die Gegenelektrode an geeigneter Stelle angebracht ist. 40
5. Membransystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitende Schicht (z.B. Metallschicht) selbst durch elektrochemische Umsetzung einer permeierenden Spezies zur Selektivität des ganzen Membransystems beiträgt. 45

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

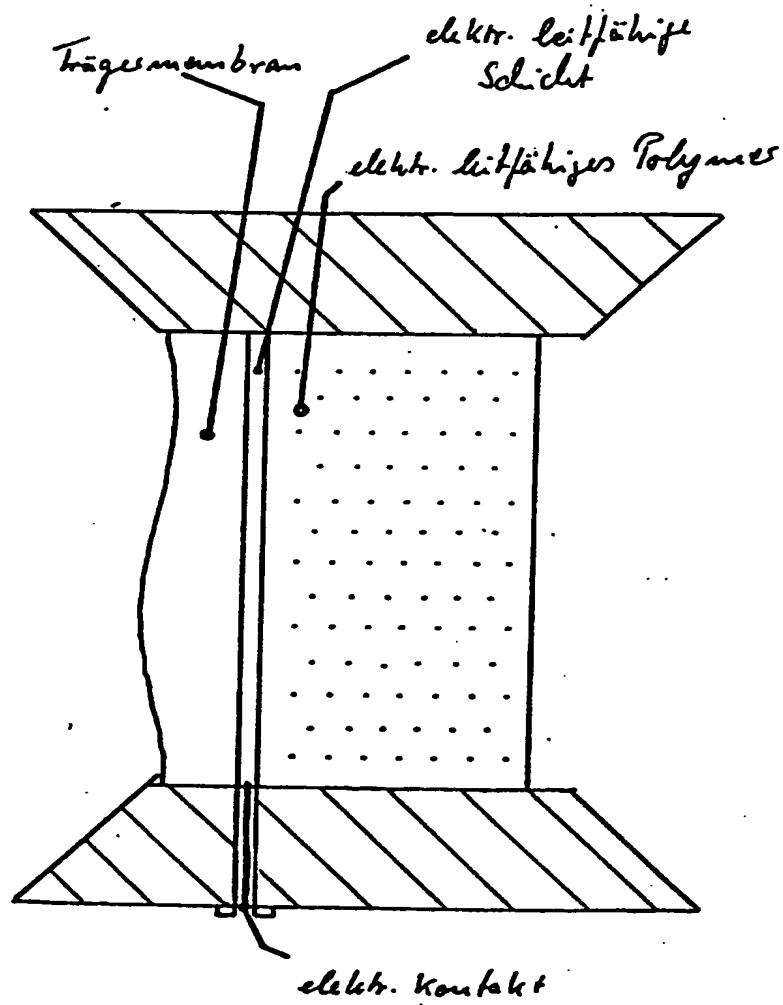


Abb. 1

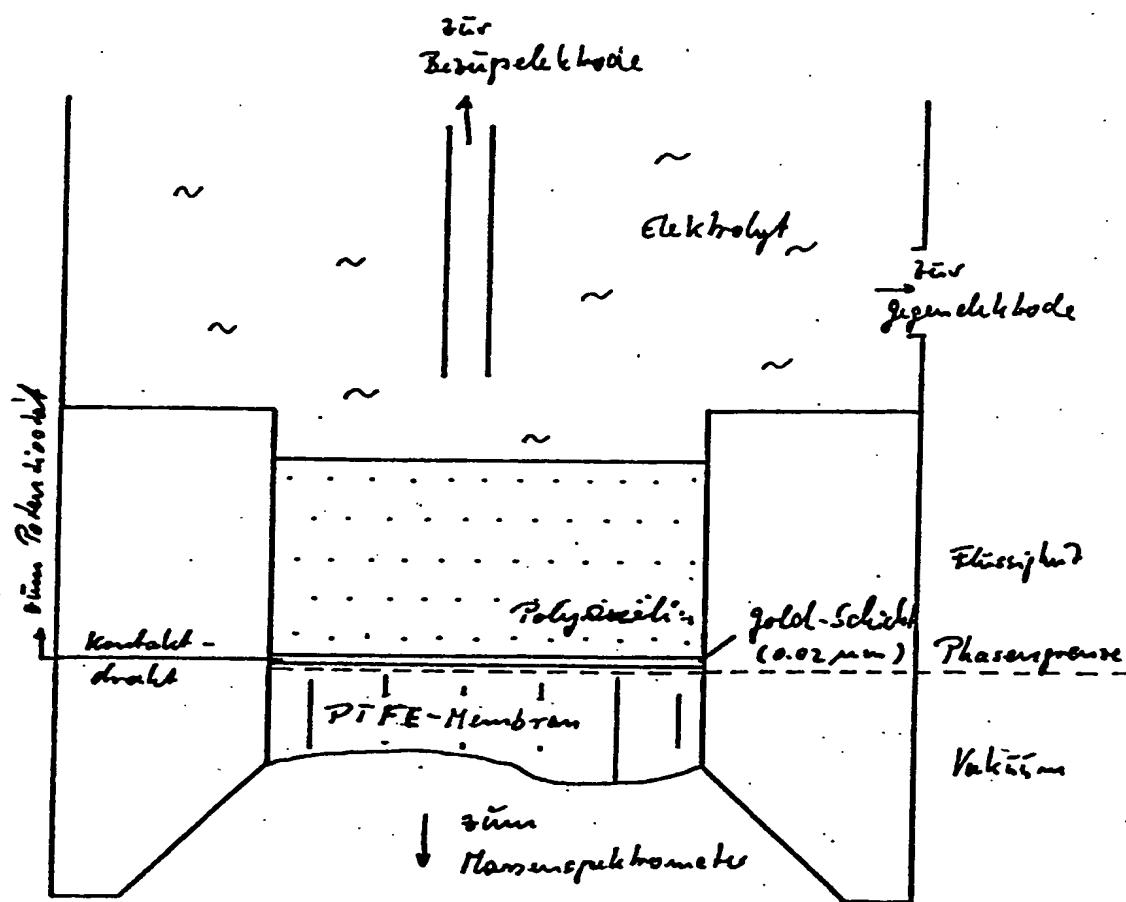


Abb. 2

